

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  A23G 3/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/30598  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. August 1997 (28.08.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00854  (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 1997 (21.02.97)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, IL, JP, MX, NZ, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 06 968.8 24. Februar 1996 (24.02.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Mannheim/Ochsenfurt, Maximilianstrasse 10, D-68165 Mannheim (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): WILLIBALD-ETTLE, Ingrid [DE/DE]; Arzheimer Strasse 36, D-76829 Landau (DE). DEGELMANN, Hanspeter [DE/DE]; Apostelbräustrasse 19, D-67549 Worms (DE). KOWALCZYK, Jörg [DE/DE]; Frankenstrasse 4, D-67248 Bockenheim (DE). KUNZ, Markwart [DE/DE]; Kernerstrasse 8, D-67550 Worms (DE). MUNIR, Mohammad [DE/DE]; Am Kinderbach 1, D-67271 Kindenheim (DE). RAPP, Knut, M. [DE/DE]; Im Kemer 16, D-67591 Offstein (DE).			
(74) Anwälte: GLEISS, Alf-Olav usw.; Maybachstrasse 6A, D- 70469 Stuttgart (DE).			
(54) Title: CARAMELS CONTAINING A SWEETENER			
(54) Bezeichnung: KARAMELLEN ENTHALTEND EIN SÜSSUNGSMITTEL			
(57) Abstract			
The invention relates to caramels, especially hard and soft caramels, which contain a sweetener of 1-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS), especially 6-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS), 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) and 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM), and the use of this sweetener in caramels, especially pharmaceutically active caramels.			
(57) Zusammenfassung			
Die Erfindung betrifft Karamellen, insbesondere Hart- und Weichkaramellen, die ein Süßungsmittel aus 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS), insbesondere 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS), 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) und 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM) enthalten sowie die Verwendung dieses Süßungsmittels in Karamellen, insbesondere pharmazeutisch wirksamen Karamellen.			

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonia	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Karamellen enthaltend ein Süßungsmittel

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Süßungsmittel enthaltende insbesondere zuckerfreie Weich- und Hartkaramellen, sowie die Verwendung des Süßungsmittels in diesen Karamellen.

Die EP-A2 0 303 295 beschreibt eine Hartkaramelle, die Meso-Erythrit als Hauptkomponente sowie weitere Saccharide wie Saccharose, Glucose, Malzsirup, Fructose, Isomaltulose und Isomaltose enthält. Die US-Patentschrift Nr. 4,587,119 beschreibt die Verwendung von Isomaltulose als Saccharoseersatz in bestimmten Nahrungsmitteln und pharmazeutischen Produkten. Die US-Patentschrift Nr. 4,971,798 offenbart Hartkaramellen, die hydrierte Isomaltulose enthalten. Hydrierte Isomaltulose ist ein nahezu äquimolares Gemisch aus 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,6 GPS) und dem stereoisomeren 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM). Hydrierte Isomaltulose wird hergestellt, indem Saccharose enzymatisch isomerisiert wird, die entstandene Isomaltulose von den weiteren Bestandteilen, wie zum Beispiel Trehalulose und Isomaltose, abgetrennt wird, und die Isomaltulose zu 1,6-GPS und 1,1-GPM hydriert wird, wobei 1,1 GPM als Dihydrat auskristallisiert. Die in den genannten Hartkaramellen verwendete hydrierte Isomaltulose zeichnet sich also durch ein recht aufwendiges Herstellungsverfahren

sowie zudem durch verbesserungsfähige Löslichkeit, Süßkraft und Rekristallisationsneigung aus.

Das der Erfindung zugrundeliegende technische Problem besteht daher darin, Karamellen bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile überwinden, das heißt, insbesondere ein verbessertes Löslichkeitsverhalten, höhere Süßkraft und geringere Rekristallisationsneigung aufweisen.

Die Lösung dieses technischen Problems wird durch die Bereitstellung der im Hauptanspruch genannten Karamellen gelöst, insbesondere durch die Bereitstellung von Karamellen, die als Süßungsmittel 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1 GPS) enthalten. Derartige Karamellen zeichnen sich durch ein verbessertes Löslichkeitsverhalten und verbesserte Süßkraft aus. Insbesondere betrifft die Erfindung Karamellen, die als Süßungsmittel ein Süßungsmittelgemisch aus 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,6 GPS), 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (= 1,1 GPS) und 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (= 1,1 GPM) enthalten. 1,1 GPM kann dabei wasserfrei oder in Form seines Dihydrats vorliegen.

Derartige Karamellen weisen also als Süßungsmittel 1,1 GPS beziehungsweise ein Gemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM auf und enthalten somit vorzugsweise nur nicht-kariogene, kalorienarme und diabetikergeeignete Süßungsmittel. Zudem verringert 1,1-GPS die Rekristallisationsneigung des 1,1-GPM. Die erfindungsgemäßen Karamellen weisen insbesondere aufgrund ihres 1,1 GPS-Gehaltes eine gegenüber

hydrierter Isomaltulose (auch Isomalt genannt) erhöhte Löslichkeit und Süßkraft auf. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Karamellen in ihrer Lösegeschwindigkeit zwischen der von herkömmlichen Zucker und hydrierte Isomaltulose enthaltenden Karamellen liegen. Die erfindungsgemäßen Karamellen erweitern also in vorteilhafter Weise das Spektrum der für die unterschiedlichsten Zwecke und Anforderungen zur Verfügung stehenden Karamellen. Die erfindungsgemäßen Karamellen sind ebenso wie hydrierte Isomaltulose enthaltende Karamellen nicht-hygrokopisch und aufgrund ihres 1,1 GPS Gehaltes verbessert lagerfähig. Schließlich beruht ein weiterer Vorteil auf der Variabilität des verwendeten Süßungsmittelgemisches, da sich durch Variation der Mengenanteile von 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM Karamellen mit unterschiedlicher Textur, Oberflächenstruktur und Löslichkeitsverhalten herstellen lassen. Diese besonderen Eigenschaften machen erfindungsgemäße Karamellen unerwarteterweise besonders geeignet zur Applikation von pharmazeutischen Wirkstoffen, deren Freigabe im Mund- und Rachenraum kontinuierlich und schnell einsetzend erfolgen soll. Die erfindungsgemäßen Karamellen ermöglichen aufgrund des geschilderten Löslichkeitsverhaltens eine im Vergleich zu zuckerhaltigen Karamellen lang anhaltende, kontinuierliche Wirkstofffreigabe, die, im Unterschied zu hydrierte Isomaltulose enthaltenden Karamellen, sehr schnell einsetzt. Im Zusammenhang der vorliegenden Erfahrung sind unter pharmazeutischen Wirkstoffen Wirkstoffe zu verstehen, die einen erwünschten physiologischen Effekt auf den menschlichen oder tierischen Körper ausüben und der Prophy-

laxe oder Therapie von Krankheitsbildern oder Mangelerscheinungen dienen.

Schließlich lassen sich die erfindungsgemäß das vorgenannte Gemisch enthaltenden Karamellen einfacher und kostengünstiger herstellen, da das in ihnen enthaltene Süßungsmittelgemisch vergleichsweise einfach zu erhalten ist. Bei der Herstellung von Karamellen, die hydrierte Isomaltulose enthalten, muß nämlich nach Isomerisierung des Ausgangsmaterials, also der Saccharose, erst eine Abtrennung der erhaltenen Isomaltulose von Trehalulose und Isomaltose erfolgen. Dies kann erfindungsgemäß unterbleiben, da das verwendete Süßungsmittelgemisch direkt aus dem Isomerisierungsprodukt, also Trehalulose, Isomaltulose und Isomaltose, gewonnen wird. Die erfindungsgemäß Karamellen lassen sich auch schonender herstellen, da die das Süßungsmittelgemisch enthaltende Schmelze geschmeidiger ist und daher eine schonendere und leichtere Verarbeitung der empfindlichen Wirk- und/oder Aromastoffe bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Auch die Prägetemperaturen können vermindert werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß die Karamellen mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS beziehungsweise ein Süßungsmittelgemisch enthalten, das mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Süßungsmittelgemisches.

Die erfindungsgemäß Karamellen können zusätzlich Zucker, wie Saccharose enthalten, oder, besonders bevorzugt, zuckerfrei und damit akariogen sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Karamelle bereitgestellt, die ein Süßungsmittelgemisch enthält, das 10 bis 50 Gew.-% 1,6 GPS, 2 bis 20 Gew.-% 1,1 GPS und 30 bis 70 Gew.-% 1,1 GPM enthält (bezogen auf die Gesamt-trockensubstanz des Süßungsmittelgemisches). Eine besonders wirkungsvolle Reduktion der Rekristallisationsneigung des 1,1 GPM erhält man durch die Verwendung eines Süßungsmittelgemisches in den erfindungsgemäßen Karamellen, das 5 bis 10 Gew.-% 1,6 GPS, 30 bis 40 Gew.-% 1,1 GPS und 45 bis 60 Gew.-% 1,1 GPM enthält (bezogen auf die Gesamt-trockensubstanz des Süßungsmittelgemisches).

Erfindungsgemäß ist auch vorgesehen, daß das in den Karamellen enthaltende Süßungsmittel zusätzlich Zuckeralkohole, insbesondere Maltit, hydrierte Stärke Hydrolysate (HSH), Erythrit, Sorbit, Xylit, Lactit und/oder Mannit enthält. Mannit kann in bevorzugter Weise in einer Menge von 0,4 bis 4 Gew.-% und Sorbit in einer Menge von 1 bis 9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-trockensubstanz des Süßungsmittels, verwendet werden.

Schließlich kann auch in besonders bevorzugter Weise vorgesehen sein, 1,1 GPS beziehungsweise dem Süßungsmittelgemisch einen oder mehrere pharmazeutisch aktive Wirkstoffe, Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Füllstoffe, Geschmacksstoffe, Fettersatzstoffe und/oder eine organische Säure zuzusetzen.

Insbesondere kann also vorgesehen sein, den erfindungsgemäßen Karamellen medizinisch wirksame Substanzen zuzusetzen, wie beispielsweise Anti-

- 6 -

histamine, Antibiotika, Fungizide, Mikrobizide, Hexylresorcin, Dextromethorphan hydrobromid, Menthol, Nicotin, Coffein, Vitamine, Mentholeukalypthus, Benzocain, Cethylpyridinium, Fluoride, Phenylpropanolamin oder andere pharmazeutisch wirksame Substanzen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Geschmacksstoffe können künstliche Substanzen oder beispielsweise aus Pflanzen oder Früchten gewonnene Öle wie beispielsweise Zitrusöl oder Fruchtessenzen sein. Demgemäß können Öle aus Menthol, Eukalyptus, Pfefferminz und andere Aromen verwendet werden. Die Geschmacksstoffe werden in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamellen, zugegeben.

Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, den erfundungsgemäßen Karamellen Intensivsüßstoffe zur Erhöhung der Süßkraft zuzufügen, wie Aspartam, Cyclamat, Acesulfam-K, Saccharin, Sucralose, Alitame, Neohesperidin DC, Stevioside, Thaumatin oder ähnliche.

Schließlich können auch Bindemittel, beispielsweise aus der Gruppe der Alginate, Gelatine, Zellulose oder Pflanzengummis verwendet werden.

Als Farbstoffe kommen synthetische oder natürliche Farbstoffe in Betracht. Als synthetischer Farbstoff kann beispielsweise Erythrosin, Indigo Carmine, Tartrazin oder Titandioxid verwendet werden, während natürliche Farbstoffe beispielsweise Karotinoide (zum Beispiel β-Karotin), Riboflavine, Chlo-

rophyll, Anthocyane (Rote Beete), Betanin oder ähnliches sein können. Im Fall der Verwendung von synthetischen Farbstoffen werden typischerweise 0,01 bis 0,03 Gew.-% an Farbstoff eingesetzt, während im Fall natürlicher Farbstoffe 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamelle) verwendet werden.

Als Füllstoffe können beispielsweise Polydextrose oder Inulin dienen.

Als Fettersatzstoffe kommen beispielsweise Caprenin, Salatrim oder Olestra in Betracht.

Als organische Säuren können beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Ascorbinsäure oder ähnlich wirkende, lebensmittelverträgliche Säuren eingesetzt werden.

Erfnungsgemäß kann die Karamelle als Hart- oder Weichkaramelle ausgeführt sein. Eine Hartkaramelle ist ein amorphes Produkt, das durch die Evaporation von Wasser aus einem Zuckergemisch oder Zuckeraustauschstoffgemisch entsteht, indem dieses zu einem Trockensubstanzgehalt von nicht weniger als 95 Gew.-% konzentriert wird. Derartige Hartkaramellen können satzweise, kontinuierlich oder durch Schmelzextrusion hergestellt werden. Die Hartkaramellen können in geprägter oder gegossener Form vorliegen und gegebenenfalls Füllungen, beispielsweise Maltitsirup enthalten. Die Erfnung betrifft daher beispielsweise Hartkaramellen, die das vorgenannte Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-%, einen

Geschmackstoff in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, einen Intensivsüßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, eine organische Säure in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamelle), Wasser und, gegebenenfalls bei Verwendung als medizinisch aktive Hartkaramelle, einen medizinischen Wirkstoff in einer Menge von 1,0 bis 15 mg pro Einheit enthalten. Die Erfindung betrifft auch Hartkaramellen, die 50 bis 98 Gew.-% Süßungsmittelgemisch, 0,05 bis 0,3 Gew.-% Geschmackstoff, 0,05 bis 0,25 Gew.-% Intensivsüßstoff, 0,2 bis 2,5 Gew.-% organische Säure (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Karamelle), Wasser und, gegebenenfalls im Falle einer medizinisch aktiven Hartkaramelle, 0,05 bis 25 mg pro Einheit medizinisch aktiven Wirkstoff enthalten.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung von 1,1 GPS beziehungsweise eines Süßungsmittelgemisches aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM in einer Karamelle zur Verbesserung der Wirkstoff- und/oder Aromenfreigabe, zur Erhöhung der Süßkraft und Erzielung einer verbesserten Textur sowie zur Verringerung der Rekristallisationsneigung. Die durch die Anwesenheit von 1,1 GPS erhöhte Löslichkeit des Süßungsmittelgemisches und damit der Hartkaramelle führt unter anderem zu einer subjektiv höheren Süßkraft sowie zu einer beschleunigten Wirkstoff- und Aromenfreigabe. 1,1 GPS reduziert zudem die Rekristallisationsneigung des im Süßungsmittelgemisch ebenfalls enthaltenden 1,1 GPM und verbessert somit die Lagerfähigkeit und Textur der erfindungsgemäßigen Karamellen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die Figur 1 zeigt eine Auflösekinetik von Hartkaramellen, die das erfindungsgemäß verwendete Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM enthalten im Vergleich zu Hartkaramellen, die Isomalt (hydrierte Isomaltulose) oder Saccharose- und Glucosesirup enthalten.

Die Figur 2 zeigt eine Auflösekinetik von Weichkaramellen, die das erfindungsgemäß verwendete Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM enthalten im Vergleich zu Weichkaramellen, die Isomalt (hydrierte Isomaltulose) enthalten.

**Beispiel 1:**

Herstellung von Weichkaramellen (Fruchtgeschmack), enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM.

**Rezeptur**

Süßungsmittelgemisch (45,3 Gew.-% 1,6 GPS, 4,1 Gew.-% 1,1 GPS und 50,6 Gew.-% 1,1 GPM, bezogen auf die Trockensubstanz)	32 kg
Raftilose L 95 (80 % TS, Fructooligosaccharide)	51 kg
Wasser	5 kg
Gelatine 120 Bloom (40 %)	3,6 kg
Pflanzenfett (34 bis 36°C Sp)	6 kg
Emulgator	0,8 kg
Zitronensäure (Monohydrat)	0,7 kg

- 10 -

Aroma (Zitrone) 0,1 kg

#### Herstellung

24 kg Süßungsmittelgemisch, Raftilose L 95 und Wasser werden in einem Satzkocher auf 132°C bis 136°C (je nach gewünschter Konsistenz) gekocht, die Gelatinelösung, Pflanzenfett, Emulgator und Zitronensäure und das restliche Süßungsmittelgemisch (8 kg) in der angegebenen Reihenfolge zugegeben und bei hoher Geschwindigkeit 2 bis 3 Min gemischt, bis eine homogene Masse vorliegt. Zuletzt wird Aroma zugegeben und der Kessel entleert. Vorteilhaft ist das Homogenisieren unter Verwendung eines geeigneten Homogenisators (Homozenter). Die auf 44°C bis 46°C gekühlte Weichkaramellmasse wird dann 5 bis 10 Min gezogen (Temperatur dann 47°C bis 49°C).

Im Gegensatz zu üblichen zuckerfreien Weichkaramellen enthält das oben hergestellte Produkt nur diabetikergeeignete Zutaten.

Die erfindungsgemäßen Weichkaramellen zeichnen sich durch eine geschmeidigere Textur aus.

#### Beispiel 2:

Herstellung von medizinisch wirksamen Hartkaramellen (Menthol), enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM.

#### Rezeptur

Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM (46,2 Gew.-% 1,6 GPS, 4,2 Gew.-% 1,1 GPS und 49,6 Gew.-% 1,1 GPM, bezogen auf die Trockensubstanz) 25 kg

- 11 -

Wasser	8 kg
Menthol	0,1 kg
Zitronensäure	0,3 kg
Acesulfam K	25 g

#### Herstellung

Das Süßungsmittelgemisch wird mit Wasser im Bonbonkocher auf 155°C bis 160°C gekocht, 5 Min vollem Vakuum ausgesetzt und nach Abkühlen der Masse auf 110 bis 115°C werden Menthol, Säure und gegebenenfalls auch Süßstoffe zugegeben. Anschließend wird die Masse zu Bonbons geprägt und gekühlt.

Die vorgenannte Rezeptur kann auch auf einer kontinuierlichen Kochanlage (Bosch, Klöckner) verarbeitet werden oder ohne Wasserzusatz in einer Schmelzextrusion zu Bonbons verarbeitet werden. Erfindungsgemäß können sowohl geprägte als auch gegossene Hartkaramellen hergestellt werden.

Die hergestellten Karamellen setzen schnell, kontinuierlich und lang anhaltend Menthol frei.

#### Beispiel 3:

Herstellung von gefüllten Hartkaramellen, enthaltend ein Gemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM.

#### 1. Hartkaramellmasse

#### Rezeptur

- 12 -

Süßungsmittelgemisch aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM (9,8 Gew.-% 1,6 GPS, 39,5 Gew.-% 1,1 GPS und 50,7 Gew.-% 1,1 GPM bezogen auf die Trockensubstanz des Süßungsmittelgemisches)	25 kg
Wasser	8 kg
Zitronensäure	0,3 kg
Zitronenaroma	0,03 kg

#### Herstellung

Das Süßungsmittelgemisch und Wasser werden im Bonbonkocher bei 155°C bis 160°C gekocht, 5 Min vollem Vakuum ausgesetzt und anschließend Säure und Aroma zugegeben. Die Schmelze wird auf 65°C bis 70°C im Kegelroller abgekühlt.

#### 2. Füllung

#### Rezeptur

Raftilose L 95 (Fructooligosaccharide)	2,5 kg
Süßungsmittelgemisch (9,8 Gew.-% 1,6 GPS, 39,5 Gew.-% 1,1 GPS, 50,7 Gew.-% 1,1 GPM bezogen auf die Trockensubstanz des Süßungsmittelgemisches)	5,9 kg
Wasser	1,5 kg
Zitronensäure	0,09 kg
Zitronenaroma	0,01 kg

#### Herstellung

Raftilose L 95 wird mit Wasser auf 80°C erwärmt, darin wird feinpulvriges Süßungsmittelgemisch aufgelöst, nach Abkühlen auf 70°C wird Säure und Aroma

- 13 -

zugegeben und als Füllung im Kegelroller in die plastische Schmelze aus Süßungsmittelgemisch verarbeitet. Die Füllung beträgt ca. 10 bis 15% der Gesamtbonbonmasse.

Die Decke der gefüllten Hartkaramellen ist stabil gegen atmosphärische Wasseraufnahme (gutes Lagerverhalten), die Füllung ist flüssig und wegen Fehlens von Maltitsirup diabetikergeeignet.

In vorgenannter Rezeptur kann das Süßungsmittelgemisch bis zu 90 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, durch einen anderen Zuckeraustauschstoff zum Beispiel Lactit, Maltit, Xylit, Sorbit, Maltitsirup, Erythrit und/oder hydrierte Stärke Hydrolysate (HSH) ersetzt werden. Die flüssige Füllung Raftilose L 95 kann durch einen anderen Zuckeraustauschstoff zum Beispiel Maltitsirup ersetzt werden.

#### Beispiel 4:

Auflösekinetik von Hartkaramellen (Saccharidgläser) aus hydrierter Isomaltulose (Isomalt), Saccharose/Glucosesirup und einem Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM.

Zum Vergleich des Löslichkeitsverhaltens von Karamellen, die Isomalt, Saccharose/Glucosesirup oder ein Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM enthalten, wurden Auflösekinetiken der Karamellen aufgenommen.

Die Isomalt enthaltenden Hartkaramellen enthielten kein 1,1 GPS (46,3 Gew.-% 1,1 GPM, 48,5 Gew.-% 1,6 GPS, bezogen auf die Trockensubstanz des eingesetz-

ten Rohstoffes). Die Saccharose/Glucosesirup enthaltenden Hartkaramellen enthielten einen Rohstoff aus 100 Teilen kristalliner Saccharose und 80 Teilen Glucosesirup mit einem Trockensubstanzgehalt von 80 Gew.-%. 1,1 GPS war in diesen Karamellen ebenfalls nicht enthalten. Die 1,1 GPS enthaltenden Hartkaramellen enthielten 53 Gew.-% 1,1 GPM, 2 Gew.-% 1,1 GPS und 37 Gew.-% 1,6 GPS (bezogen auf die Trockensubstanz des eingesetzten Rohstoffes).

Das Auflöseverhalten wurde in einer Lösung gemäß LMBG, § 35 (Lebensmittel- und Bedarfsmittelgesetz) bei 37°C bestimmt. Die Menge an eingesetzten Lösungsmittel und Hartkaramellen wurde so gewählt, daß bei vollständiger Auflösung der Karamellen eine 20%ige Lösung gebildet wird. In Abhängigkeit von der Zeit wurde die Dichtezunahme in der Lösung ermittelt und daraus die Konzentration in g Trockensubstanz pro 100 g Lösung bestimmt.

Die Figur 1 zeigt, daß die 1,1 GPS enthaltenden Hartkaramellen eine erhöhte Löslichkeit gegenüber Karamellen aufweisen, die Isomalt enthalten. Die Auflösezeit für Isomalt-enthaltende Karamellen lag bei 28,5 Min, während die Auflösezeit für 1,1 GPS enthaltende Karamellen bei 24 Min lag. Die 1,1 GPS enthaltenden Karamellen wiesen gegenüber Saccharose/Glucosesirup enthaltenden Karamellen eine reduzierte Löslichkeit auf (Auflösezeit der Saccharose/Glucosesirup enthaltenden Karamellen: 22 Min). Die erfindungsgemäßen Karamellen erweitern daher in vorteilhafter Weise das Spektrum an zur Verfügung stehenden Trägern beispielsweise für die Arzneimit-

- 15 -

telapplikation. Die erfindungsgemäßen Karamellen sind ebenso wie Isomalt-enthaltende Karamellen akarogen und diabetikergeeignet, weisen jedoch eine verbesserte Löslichkeit auf.

Beispiel 5:

Schwellenprüfung

Zur Ermittlung der Intensität der Süßkraft der erfindungsgemäßen Karamellen wurde eine sensorische Analyse in Form einer Schwellenprüfung durchgeführt. Bei diesem Verfahren wurde eine Konzentrationsreihe in steigender Konzentration (0 bis 2,5%ige Lösung), ohne eine Rückverkostung vorzunehmen, sensorisch überprüft und anhand einer Zahlenskala bewertet. Der durch diesen Test ermittelte Schwellenwert gibt die Konzentration der jeweiligen Lösung an, bei der die Grundgeschmacksart "süß" von den Probanden eindeutig erkannt wurde. Dabei wurde eine wässrige Lösung aus einem Süßungsmittelgemisch aus 2 Gew.-% 1,1 GPS, 53 Gew.-% 1,1 GPM und 37 Gew.-% 1,6 GPS (bezogen auf die Trockensubstanz des eingesetzten Gemisches) verwendet.

Proben-Kennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
230196/1	0	0
230196/2	0,5	15
230196/3	1,0	50
230196/4	1,5	35
230196/5	2,0	0
230196/6	2,5	0

Tabelle 1

Ein analoger Versuch wurde mit Hartkaramellen durchgeführt, die ein Süßungsmittelgemisch der vorstehend genannten Zusammensetzung in steigender Konzentration enthielten. Die Ergebnisse entsprechen exakt denen der vorstehenden Tabelle 1.

Vergleichsweise wurde eine Konzentrationsreihe von Lösungen beziehungsweise Hartkaramellen verkostet, die hydrierte Isomaltulose (Isomalt) (46,3 Gew.-% 1,1 GPM, 48,5 Gew.-% 1,6 GPS, bezogen auf die Trokkensubstanz des eingesetzten Gemisches) enthielten:

Proben-Kennzeichnung	Konzentration [g/100g]	Erkennung des Schwellenwertes [%]
230196/7	0	0
230196/8	0,5	10
230196/9	1,0	20
230196/10	1,5	45
230196/11	2,0	25
230196/12	2,5	0

Tabelle 2

Die Auswertung der Schwellenprüfung zeigt, daß der durchschnittliche Schwellenwert der Isomaltprobe bei einer 1,67%igen Konzentration liegt, während der durchschnittliche Schwellenwert bei den erfindungsgemäßen Karamellen bei einer 1,11%igen Konzentration liegt. Daraus läßt sich entnehmen, daß die Grundgeschmacksart "süß" innerhalb der erfindungsgemäßen Süßungsmittelgemisch-Konzentrationsreihe von den Probanden um ca. 33% früher erkannt wurde, als in der Vergleichsreihe. Die Süßkraft der erfindungsgemäßen Karamellen ist daher stärker als die der Vergleichskaramellen.

#### Beispiel 6:

##### Paarweise Unterschiedsprüfung

Um die Intensität der Süßkraft der erfindungsgemäßen Karamellen und des darin verwendeten Süßungsmittelgemisches zu bestimmen, wurde eine sensori-

sche Analyse in Form einer paarweisen Unterschiedsprüfung (Duo-Test) durchgeführt. Bei diesem Verfahren wurden die erfindungsgemäßen Produkte (Herstellung aus einem Rohstoff der Zusammensetzung wie in Beispiel 5) im Vergleich zu Isomalt (hydrierte Isomaltulose) (Zusammensetzung wie in Beispiel 5) enthaltenen Produkten im unmittelbaren Vergleich als 10%ige Lösungen sowie als Hartkaramellen verkostet. Mit diesem Test war von den Probanden die Probe mit der höheren Süßintensität zu bestimmen. Um signifikante Ergebnisse zu erhalten, wurde der Duo-Test zweimal mit den gleichen Konzentrationen durchgeführt. Demgemäß erhielt jeder Proband zwei Probenpaare bei denen er zu bestimmen hatte, welche der Proben eine stärkere Süßkraft im Geschmack aufweist. Das Rückkosten war dabei erlaubt.

Bei der paarweisen Unterschiedsprüfung hat sich herausgestellt, daß bei einem ersten Probenpaar 80% (8 von 10 Probanden) der beteiligten Probanden die Lösung mit dem 1,1 GPS enthaltenden Süßungsmittelgemisch beziehungsweise die dieses Süßungsmittelgemisch enthaltenden Hartkaramellen als süßer gegenüber Isomalt-Produkten bewertet haben. Bei einem zweiten Probenpaar zeigte sich, daß 90% (9 von 10 Probanden) die 1,1 GPS enthaltende Lösung beziehungsweise die 1,1 GPS enthaltenden Hartkaramellen als süßer empfanden, als die hydrierte Isomaltulose (Isomalt) als Vergleichssubstanz enthaltenden Lösungen beziehungsweise Hartkaramellen.

Aufgrund der Verkostungsergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß die Proben (Lösungen, Hartka-

ramellen), die das erfindungsgemäß verwendete Süßungsmittelgemisch enthalten, eine höhere Intensität der Süßkraft aufweisen, als die Proben, die die Vergleichssubstanz Isomalt (hydrierte Isomaltulose) enthalten.

Beispiel 7:

Auflösekinetik von Weichkaramellen aus hydrierter Isomaltulose (Isomalt) und aus einem Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM.

Zum Vergleich des Löslichkeitsverhaltens von Weichkaramellen, die hydrierte Isomaltulose (46,3 Gew.-% 1,1 GPM, 48,5 Gew.-% 1,6 GPS, a.TS) oder ein Süßungsmittelgemisch aus 1,1 GPS, 1,6 GPS und 1,1 GPM (53 Gew.-% 1,1 GPM, 2 Gew.-% 1,1 GPS, 37 Gew.-% 1,6 GPS, a.TS) enthalten, wurden Auflösekinetiken von Karamellen mit in den Tabellen 3 und 4 gezeigten Zusammensetzungen aufgenommen.

Die in der Tabelle 3 aufgeführte Rezeptur stellt die Zusammensetzung der hydrierte Isomaltulose enthaltenden Weichkaramellen dar.

- 20 -

Komponenten	%	g-Komponente
1,6-GPS, 1,1-GPM-Gemisch (Typ M)	24,20	96,8
Maltitsirup (75 % TS)	51,30	205,2
Wasser	5,00	20,0
Gelatine 120 Bloom (40 %)	3,55	14,2
Pflanzenfett (ACOPECT 35, Fa. Karlshamns)	5,80	23,2
Emulgator	0,75	3,0
Zitronensäure	0,70	2,8
1,6-GPS, 1,1-GPM-Gemisch (Typ PF)	8,40	33,6
Farbe (10%ige Lösung)	0,05	0,2
Aroma	0,25	1,0
Summe	100	400

Tabelle 3

Die nachfolgende Tabelle 4 stellt die Zusammensetzung der erfindungsgemäß 1,1 aufweisenden Weichkaramellen dar.

Komponenten	%	g-Komponente
1,1-, 1,6-GPS, 1,1-GPM-Gemisch (Typ M)	24,20	96,8
Maltitsirup (75 % TS)	51,30	205,2
Wasser	5,00	20,0
Gelatine 120 Bloom (40 %)	3,55	14,2
Pflanzenfett (ACOPECT 35, Fa. Karlshamns)	5,80	23,2
Emulgator	0,75	3,0
Zitronensäure	0,70	2,8
1,1-, 1,6-GPS, 1,1-GPM-Gemisch (Typ PF)	8,40	33,6
Farbe (10%ige Lösung)	0,05	0,2
Aroma	0,25	1,0
Summe	100	400

Tabelle 4  
ERSATZBLATT (REGEL 26)

In diesem Beispiel wurde das Herauslösen der eingesetzten Süßungsmittel aus den Weichkaramell-Massen mittels eines Laborkneters durchgeführt. Jeder Versuchsansatz umfaßte 40 Gramm Weichkaramellen und 150 Gramm VE-Wasser (vollentsalzt).

Die Temperatur während des Herauslösens betrug 37° C, die Drehzahl des Laborkneters lag bei 10 Upm. Die maximale Versuchszeit betrug 20 Minuten, wobei Proben nach 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 und 20 Minuten entnommen wurden.

Es zeigt sich, daß die Gesamtlösezeit für die hydrierte Isomaltulose aufweisenden Karamellen bei 20 Minuten lag, während die Gesamtlösezeit für die das 1,1-GPS - haltige Gemisch aufweisenden Weichkaramellen bei 16,5 Minuten lag.

In der Tabelle 5 werden die Ergebnisse der Löseversuche in ihrem zeitlichen Ablauf dargestellt.

Süßungs-mittel	0 min c[%]	2 min c[%]	4 min c[%]	6 min c[%]	8 min c[%]	10 min c[%]	12 min c[%]	14 min c[%]	16 min c[%]	18 min c[%]	20 min c[%]
1.6-GPS, 1.1-GPM- Gemisch	0	2,0	3,0	3,8	4,5	5,6	6,3	7,2	8,3	9,4	10,0
1.1-1.6- GPS 1.1-GPM- Gemisch	0	3,3	4,5	5,5	6,3	7,2	8,3	9,4	10,0	10,0	10,0

Tabelle 5

Die Figur 2 zeigt, daß die 1,1-GPS enthaltenden Weichkaramellen eine erhöhte Löslichkeit gegenüber Karamellen aufweisen, die hydrierte Isomaltulose enthalten. Die erfindungsgemäßen Weichkaramellen weisen also eine verbesserte Löslichkeit auf, was zu einer verbesserten Initialsüße und einer verbesserten Aromafreisetzung führt.

**Ansprüche**

1. Karamelle, enthaltend 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-Sorbit (1,1 GPS).
2. Karamelle, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS), 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) und 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM).
3. Karamelle nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Karamelle oder das Süßungsmittelgemisch mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS enthält.
4. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 10 bis 50 Gew.-% 1,6 GPS, 2 bis 20 Gew.-% 1,1 GPS und 30 bis 70 Gew.-% 1,1 GPM.
5. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 5 bis 10 Gew.-% 1,6 GPS, 30 bis 40 Gew.-% 1,1 GPS und 45 bis 60 Gew.-% 1,1 GPM.
6. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend zusätzlich Sorbit und/oder Mannit.
7. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend zusätzlich Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Geschmacksstoffe, Füllstoffe, Fettersatzstoffe und/oder eine organische Säure.

-24-

8. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine gefüllte oder ungefüllte Hart- oder Weichkaramelle ist.

9. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% vorhanden ist.

10. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 50 bis 98 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,2 bis 2,5 Gew.-% enthalten ist.

11. Karamelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in der zusätzlich medizinische Wirkstoffe, insbesondere Dextromethorphan, Hexylresorcin/Menthol, Phenylpropanolamin, Dyclonin, Menthol-eukalyptus, Benzocain oder Cetylpyridinium enthalten sind.

12. Verwendung von 1,1 GPS, insbesondere eines Gemisches aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM in einer Karamelle, insbesondere einer pharmazeutisch wirksamen Karamelle, zur Verbesserung der Wirkstoff- und/oder Aromenfreigabe, zur Erhöhung der Süßkraft, zur Erzielung einer verbesserten Textur und zur Verringerung der Rekristallisationsneigung.

-25-

### GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 08. Juli 1997 (08.07.97); eingegangen;  
ursprüngliche Ansprüche 1-8 und 11 geändert; alle  
weiteren Ansprüche unverändert (3 Seiten)]

1. Hartkaramelle, enthaltend 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS).
2. Hartkaramelle, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6 GPS), 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1 GPS) und 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1 GPM).
3. Hartkaramelle nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Hartkaramelle oder das Süßungsmittelgemisch mindestens 1 Gew.-% 1,1 GPS enthält.
4. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 10 bis 50 Gew.-% 1,6 GPS, 2 bis 20 Gew.-% 1,1 GPS und 30 bis 70 Gew.-% 1,1 GPM.
5. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend ein Süßungsmittelgemisch aus 5 bis 10 Gew.-% 1,6 GPS, 30 bis 40 Gew.-% 1,1 GPS und 45 bis 60 Gew.-% 1,1 GPM.
6. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend zusätzlich Sorbit und/oder Mannit.

7. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend zusätzlich Farbstoffe, Intensivsüßstoffe, Geschmacksstoffe, Füllstoffe, Fettersatzstoffe und/oder eine organische Säure.
8. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine gefüllte oder ungefüllte Hartkaramelle ist.
9. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% vorhanden ist.
10. Hartkaramelle nach Anspruch 8, in der das Süßungsmittelgemisch in einer Menge von 50 bis 98 Gew.-%, der Geschmacksstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, der künstliche Süßstoff in einer Menge von 0,05 bis 0,25 Gew.-% und die organische Säure in einer Menge von 0,2 bis 2,5 Gew.-% enthalten ist.
11. Hartkaramelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in der zusätzlich medizinische Wirkstoffe, insbesondere Dextromethorphan, Hexylresorcin/Menthol, Phenylpropanolamin, Dyclonin, Mentholleukalyptus, Benzocain oder Cetylpyridinium enthalten sind.
12. Verwendung von 1,1 GPS, insbesondere eines Gemisches aus 1,6 GPS, 1,1 GPS und 1,1 GPM in einer Karamelle, insbesondere einer pharmazeutisch wirk-

-27-

samen Karamelle, zur Verbesserung der Wirkstoff- und/oder Aromenfreigabe, zur Erhöhung der Süßkraft, zur Erzielung einer verbesserten Textur und zur Verringerung der Rekristallisationsneigung.

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

1 / 2

Auflösekinetik von Saccharidgläsern aus  
Isomalt, 1,1- u. 1,6-GPS, 1,1-GPM  
und Saccharose/Glukosesirup

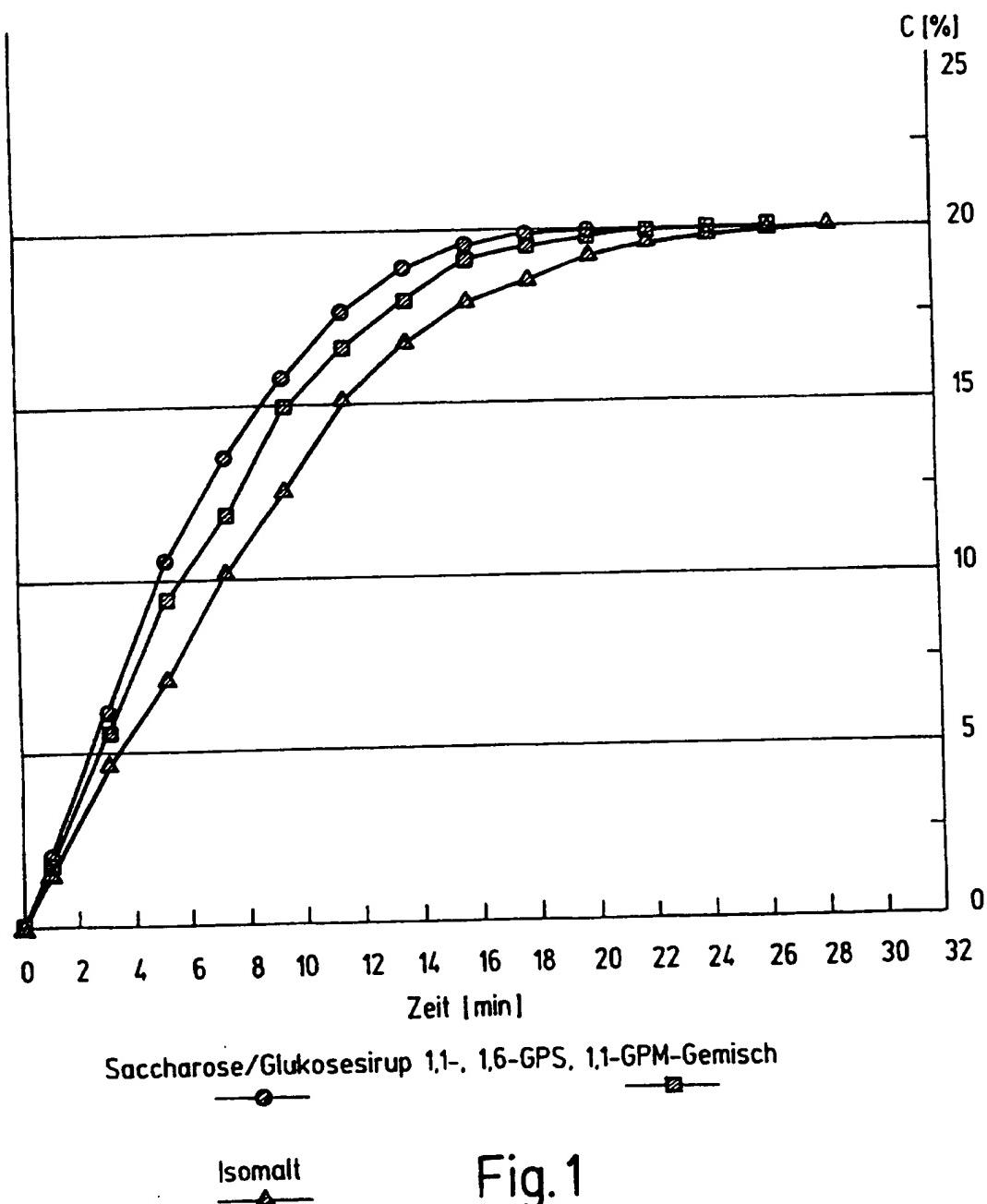


Fig. 1

ERSATZBLATT (REGEL 26)

2 / 2

Auflösekinetik von Weichkaramellen aus 1,6-GPS-, 1,1-GPM-Gemisch und 1,1-, 1,6-GPS- und 1,1-GPM-Gemisch

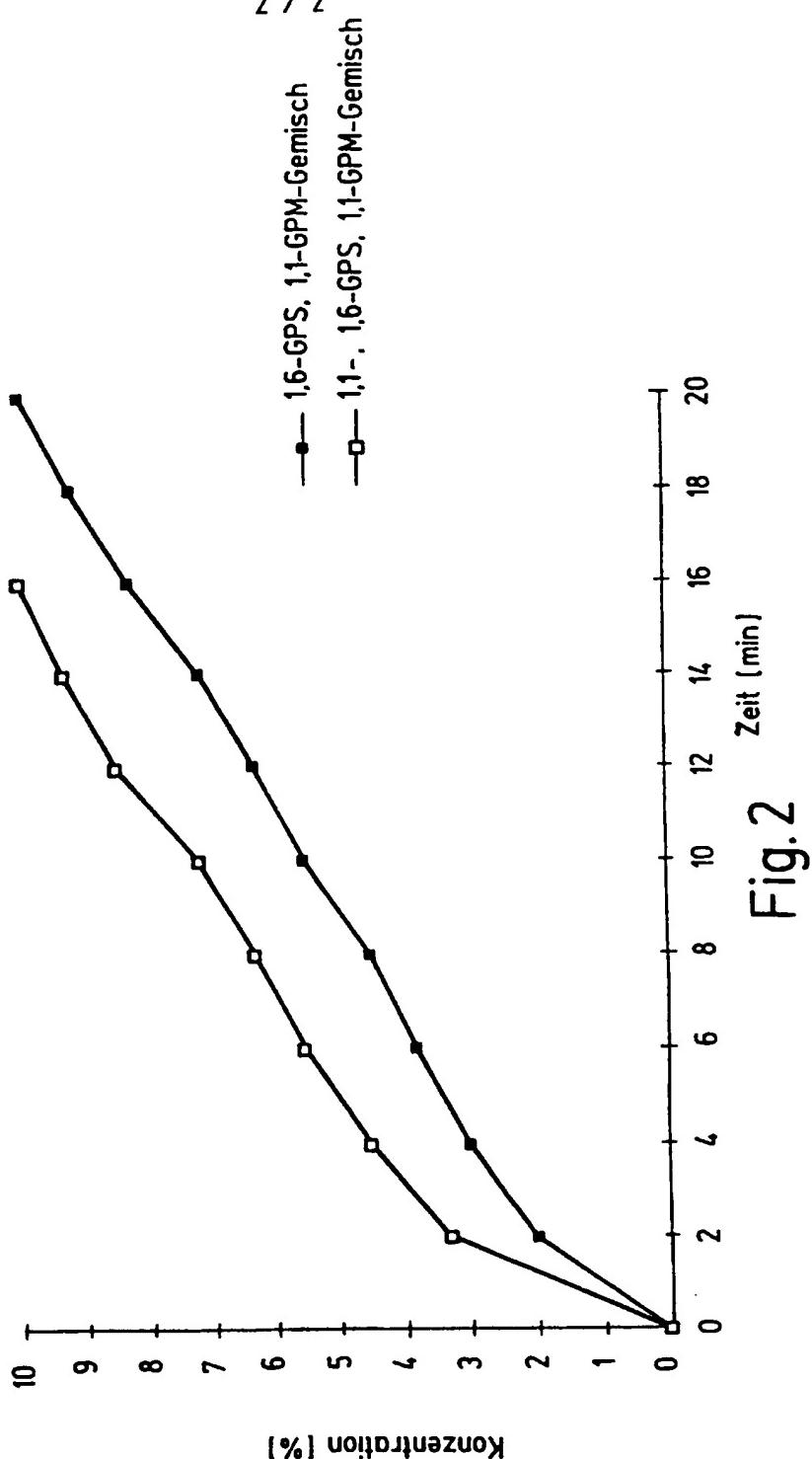


Fig. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 97/00854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A23G3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 625 578 A (SÜDZUCKER) 23 November 1994	1-8,12
Y	see page 1, line 1 - page 2, line 1; claims 6-10; examples 9,10	9,10
Y	see page 10, line 24 - line 26	11
	see page 3, line 17 - line 30	
	see page 3, line 47 - page 4, line 48	
	see page 5, line 2 - line 11	
	---	
Y	EP 0 109 009 A (SÜDDEUTSCHE ZUCKER) 23 May 1984	9,10
	see claims 1,8; example 5	
	---	
Y	NL 9 001 940 A (K. VAN 'T VEER) 1 April 1992	11
	see page 2, line 22 - line 30; figure	
	---	
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search  23 May 1997	Date of mailing of the international search report  02.06.97
--	--

Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer
---	--------------------

Guyon, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/00854

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 23 008 A (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4 January 1996 see column 1, line 56 - line 62 see column 3, line 34 - line 43; claims ---	1
A	US 4 792 453 A (WRIGLEY) 20 December 1988 see column 3, line 66 - column 4, line 26 ---	1
A	FR 2 179 966 A (DÜDDEUTSCHE ZUCKER) 23 November 1973 see the whole document ---	12
A	US 4 961 935 A (WARNER-LAMBERT COMP.) 9 October 1990 see the whole document -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 97/00854

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 625578 A	23-11-94	AT 140032 T AU 666073 B AU 6194094 A DE 59303142 D ES 2089691 T JP 7051079 A US 5578339 A		15-07-96 25-01-96 10-11-94 08-08-96 01-10-96 28-02-95 26-11-96
EP 109009 A	23-05-84	DE 3241788 A JP 1744206 C JP 4031673 B JP 59140894 A US 4788145 A		17-05-84 25-03-93 27-05-92 13-08-84 29-11-88
NL 9001940 A	01-04-92	NONE		
DE 19523008 A	04-01-96	CA 2150740 A IT MI951228 A JP 8176184 A NL 1000511 A		27-12-95 27-12-95 09-07-96 02-01-96
US 4792453 A	20-12-88	AU 612367 B AU 1721288 A CA 1329891 A DE 3886895 D DE 3886895 T EP 0314739 A FI 93689 B FI 93689 C JP 2500483 T WO 8808671 A		11-07-91 06-12-88 31-05-94 17-02-94 28-04-94 10-05-89 15-02-95 26-05-95 22-02-90 17-11-88
FR 2179966 A	23-11-73	DE 2307251 A DE 2307299 A AT 330204 B BE 797458 A CA 1003774 A CH 592141 A DE 2217628 B GB 1429334 A		22-08-74 22-08-74 25-06-76 16-07-73 18-01-77 14-10-77 31-10-73 24-03-76

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/00854

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2179966 A		JP 1124674 C JP 55108271 A JP 57010720 B NL 7305163 A,B, SE 393808 B SE 405064 B SE 7508323 A US 3865957 A US 3940481 A AT 339506 B CH 590060 A	30-11-82 20-08-80 27-02-82 16-10-73 23-05-77 20-11-78 22-07-75 11-02-75 24-02-76 25-10-77 29-07-77
-----			
US 4961935 A	09-10-90	AU 2459688 A CA 1335481 A DE 3888517 D DE 3888517 T EP 0328849 A ES 2050720 T JP 1202255 A	29-06-89 09-05-95 21-04-94 23-06-94 23-08-89 01-06-94 15-08-89
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
**PCT/EP 97/00854**

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 6 A23G3/00**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

**IPK 6 A23G**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 625 578 A (SÜDZUCKER) 23.November 1994	1-8,12
Y	siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 1; Ansprüche 6-10; Beispiele 9,10	9,10
Y	siehe Seite 10, Zeile 24 - Zeile 26	11
	siehe Seite 3, Zeile 17 - Zeile 30	
	siehe Seite 3, Zeile 47 - Seite 4, Zeile 48	
	siehe Seite 5, Zeile 2 - Zeile 11	
	---	
Y	EP 0 109 009 A (SÜDDEUTSCHE ZUCKER) 23.Mai 1984 siehe Ansprüche 1,8; Beispiel 5	9,10
	---	
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*'R' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>23.Mai 1997</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>02.06.97</b>
	Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Guyon, R</b>

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00854

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	NL 9 001 940 A (K. VAN 'T VEER) 1.April 1992 siehe Seite 2, Zeile 22 - Zeile 30; Abbildung ---	11
A	DE 195 23 008 A (GADOT BIOCHEMICAL INDUSTRIES) 4.Januar 1996 siehe Spalte 1, Zeile 56 - Zeile 62 siehe Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 43; Ansprüche ---	1
A	US 4 792 453 A (WRIGLEY) 20.Dezember 1988 siehe Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 26 ---	1
A	FR 2 179 966 A (DÜDDEUTSCHE ZUCKER) 23.November 1973 siehe das ganze Dokument ---	12
A	US 4 961 935 A (WARNER-LAMBERT COMP.) 9.Oktober 1990 siehe das ganze Dokument -----	1

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 625578 A	23-11-94	AT 140032 T AU 666073 B AU 6194094 A DE 59303142 D ES 2089691 T JP 7051079 A US 5578339 A	15-07-96 25-01-96 10-11-94 08-08-96 01-10-96 28-02-95 26-11-96
EP 109009 A	23-05-84	DE 3241788 A JP 1744206 C JP 4031673 B JP 59140894 A US 4788145 A	17-05-84 25-03-93 27-05-92 13-08-84 29-11-88
NL 9001940 A	01-04-92	KEINE	
DE 19523008 A	04-01-96	CA 2150740 A IT MI951228 A JP 8176184 A NL 1000511 A	27-12-95 27-12-95 09-07-96 02-01-96
US 4792453 A	20-12-88	AU 612367 B AU 1721288 A CA 1329891 A DE 3886895 D DE 3886895 T EP 0314739 A FI 93689 B FI 93689 C JP 2500483 T WO 8808671 A	11-07-91 06-12-88 31-05-94 17-02-94 28-04-94 10-05-89 15-02-95 26-05-95 22-02-90 17-11-88
FR 2179966 A	23-11-73	DE 2307251 A DE 2307299 A AT 330204 B BE 797458 A CA 1003774 A CH 592141 A DE 2217628 B GB 1429334 A	22-08-74 22-08-74 25-06-76 16-07-73 18-01-77 14-10-77 31-10-73 24-03-76

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2179966 A		JP 1124674 C JP 55108271 A JP 57010720 B NL 7305163 A,B, SE 393808 B SE 405064 B SE 7508323 A US 3865957 A US 3940481 A AT 339506 B CH 590060 A	30-11-82 20-08-80 27-02-82 16-10-73 23-05-77 20-11-78 22-07-75 11-02-75 24-02-76 25-10-77 29-07-77
-----			
US 4961935 A	09-10-90	AU 2459688 A CA 1335481 A DE 3888517 D DE 3888517 T EP 0328849 A ES 2050720 T JP 1202255 A	29-06-89 09-05-95 21-04-94 23-06-94 23-08-89 01-06-94 15-08-89
-----			